

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平8-506843

(43) 公表日 平成8年(1996)7月23日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I
C 1 1 D	3/12	9546-4H	
	3/04	9546-4H	
	3/10	9546-4H	
	3/20	9546-4H	
D 0 6 M	11/79		

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 25 頁)

(21) 出願番号	特願平6-518646
(86) (22) 出願日	平成6年(1994)2月17日
(85) 翻訳文提出日	平成7年(1995)8月22日
(86) 国際出願番号	P C T / E P 9 4 / 0 0 4 6 9
(87) 国際公開番号	W O 9 4 / 1 9 4 4 0
(87) 国際公開日	平成6年(1994)9月1日
(31) 優先権主張番号	9 3 0 3 7 2 1 . 6
(32) 優先日	1993年2月24日
(33) 優先権主張国	イギリス (G B)

(71) 出願人	ユニリーバー・ナームローゼ・ベンノート シャープ オランダ国、3013・アー・エル・ロツテル ダム、ウエーナ・455
(72) 発明者	シャツブル, アンドリユー・ポール イギリス国、エル・エル・11・5・エル・ ビー、クルーイド、レクサム、フリス、バ レイ・ロード、コリーナ (番地なし)
(72) 発明者	グラハム, ピーター イギリス国、エル・49・6・ビー・ジエ イ、マージサイド、ウイラル、アツプト ン、メルトン・クローズ・9
(74) 代理人	弁理士 川口 義雄 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 洗剤組成物

(57) 【要約】

洗濯中に柔軟効果を与える洗剤組成物。該洗剤組成物は、少なくとも1種の洗剤活性材料と、ペントナイトクレーである衣類柔軟化クレーと、 $K_2O$ として換算した場合に合計調剤の少なくとも1重量%に相当する可溶性カリウム塩とを含有する。

## 【特許請求の範囲】

1. 少なくとも1種の洗剤活性材料、ベントナイトクレーである衣類柔軟化クレー及び $K_2O$ として換算した場合に合計調剤の少なくとも1重量%に相当する可溶性カリウム塩を含有する衣類洗濯及び柔軟用洗剤組成物。
2. カリウム塩が炭酸カリウムである請求項1に記載の洗剤組成物。
3. カリウム塩がクエン酸カリウムである請求項1に記載の洗剤組成物。
4. ベントナイトがモンモリロナイト及びヘクトライトから選択される請求項1から3のいずれか一項に記載の洗剤組成物。
5. クレーがモンモリロナイトである請求項4に記載の洗剤組成物。
6. 衣類柔軟剤としてのカリウム改質ベントナイトクレーの使用。
7. 少なくとも1種の洗剤活性材料と、 $K_2O$ として換算した場合にクレー中のカリウムレベルが $>1.5\%$ となるようなカリウムイオン交換ベントナイトクレーとを含有する衣類洗濯及び柔軟用洗剤組成物。
8. a) ベントナイトクレー、洗剤活性材料及び合計調剤の少なくとも1重量%に相当する可溶性カリウム塩を水に加えて洗液を形成する段階と、b) 洗液で衣類を洗濯する段階と、c) 別途水を使用することにより衣類から洗液を濯ぐ段階とを含む衣類の洗濯及び柔軟化方法。
9. a) ベントナイトクレー、洗剤活性材料及び合計調剤の少なくとも1重量%に相当する可溶性カリウム塩の混合物を含む洗剤液を水に加えて洗液を形成する段階と、b) 洗液で衣類を洗濯する段階と、c) 別途水を使用することにより衣類から洗液を濯ぐ段階とを含む衣類の洗濯及び柔軟化方法。

## 【発明の詳細な説明】

洗剤組成物

本発明は少なくとも1種の洗剤活性材料と衣類柔軟化ベントナイトクレーを含む衣類洗濯柔軟用洗剤組成物に関する。本発明は更にクレーの製造方法にも関する。

ある種の衣類、特に天然素材の衣類は繰り返し洗濯するとざらざらして感触が悪くなる。例えば衣類洗濯プロセスの濯ぎ段階といった洗濯後段階で衣類に柔軟剤を添加することにより特にこの衣類の感触の悪化を緩和するための衣類コンディショニング製品は数年来から市販されている。別個の製品を使用する不都合を解消するために、衣類の洗濯及び柔軟化を同時に行うことができる単一洗剤組成物も提供されている。

英国特許第1400898号(Procter & Gamble/STORM)によると、洗剤活性材料と共に少なくとも50meq/100gのカチオン交換能を有するスメクタイトクレー含有材料を洗剤組成物に配合することにより、このような単一洗剤柔軟剤組成物が得られる。

英国特許第2138037号は、クレー構造に1価金属を挿入することによりクレーを活性化することが可能な衣類柔軟洗剤を開示している。1価イオンの例としてはナト

リウム及びカリウムが挙げられている。

このようなクレー材料を使用することによりある程度の成果は得られているが、別個の製品を使用して得られるような柔軟性能には及ばず、性能を改善する余地がある。

本発明のクレーは膨潤型であり、液体媒体中で膨張して離層する。これらのクレーはフィロケイ酸塩群に属しており、3層シート型結晶材料である。シート構造は四面体シリカ、八面体アルミナ及び四面体シリカの3層配置から構成される。中心層は2-八面体又は3-八面体であり、3層シート構造は層間スペースにより分離されている。

クレーはAl、Mg、Li及びFeの結晶質及び非晶質水和珪酸塩として定義

される。クレーは微細コロイド粒子からなる。クレーの種類は以下の主要な特徴

- a) 化学的組成、
  - b) 同形イオン置換度 (ある骨組イオンが類似寸法で且つ通常は異なる原子価の別の骨組イオンにより置換される程度)
- により区別される。

特徴 b) は、直近に存在するカチオンにより平衡される永久電荷を格子上にもたらす機会を与える。これらの特徴

を、タルク、ヘクトライト (珪酸マグネシウム)、パイロフィライト及びモンモリロナイト (アルミノ珪酸塩) について明示することができる (表 1)。

表 1

クレー	同形置換	式
タルク	無	$\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
ヘクトライト	有	$(\text{M}^+)_{\cdot}(\text{Mg})_{6-\cdot}(\text{Li})_{\cdot}\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4$
パイロフィライト	無	$\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
モンモリロナイト	有	$(\text{M}^+)_{\cdot}(\text{Al})_{4-\cdot}(\text{Mg})_{\cdot}\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4$

表中、M<sup>+</sup>は同形イオン置換の結果として導入される電荷平衡カチオンを意味する。同形イオン置換度はクレーの膨潤において極めて重要な因子である層電荷の大きさを決定する。

層構造は実際に多くの変形を有する。例えば、中心八面体層は2個のアルミニウムイオン (Al<sup>3+</sup>) (2-八面体) を3個のマグネシウムイオン (Mg<sup>2+</sup>) (3-八面体) で置換してもよいし、該八面体層は部分的に1個のMg<sup>2+</sup>を1個のAl<sup>3+</sup> (2-八面体) 又は1個のLi<sup>+</sup>を1個のM

g<sup>2+</sup> (3-八面体) で置換し、構造中に過剰の負電荷が残留していてもよい。負電荷の残留過剰は四面体層中のケイ素イオン (Si<sup>4+</sup>) をアルミニウムイオン (

Al<sup>3+</sup>)で置換する場合にも生じ得る。

負電荷が過剰になるためには、シート構造間の層間スペースに平衡カチオンが存在することが必要である。過剰電荷の程度の尺度は交換可能なカチオンの数、例えば純鉱物のカチオン交換能CECにより与えられる。鉱物のCECは該鉱物の格子電荷欠陥に直接関係する。

これは、式： $(Si_{4-y}Al_y)(M^{11}{}_a N^{11}{}_b)O_{10}(OH)_2 X^{n+}{}_{(y+b)/n}$  (2-八面体クレー) 又は  $(Si_{4-y}Al_y)(N^{11}{}_a L^{11}{}_b)O_{10}(OH)_2 X^{n+}{}_{(y+b)/n}$  (3-八面体クレー) (式中、X<sup>n+</sup>は1価又は2価であり得る交換可能な平衡カチオンであり、y+bは半単位格子当たりの鉱物の格子電荷欠陥であり、M<sup>11</sup>は3価金属イオン、例えばAl<sup>3+</sup>、Fe<sup>3+</sup>、Cr<sup>3+</sup>であり、N<sup>11</sup>は2価金属イオン、例えばMg<sup>2+</sup>、Fe<sup>2+</sup>、Ni<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup>であり、L<sup>11</sup>は1価金属イオン、例えばLi<sup>+</sup>であり、yは0又は4未満の正の数であり、a及びbは別々又は同時に0又は正の数である)で表される本発明で有用なクレーの一般形に

より更に説明することができる。

CEC測定値は100g中に存在するX<sup>n+</sup><sub>(y+b)/n</sub>の数を間接的に決定し、これをmeqと呼称する。

従って、半単位格子当たりのグラム当量で表したy+bの値(格子電荷欠陥)はCECに直接関係する。

膨潤は溶媒分子が個々の結晶間の層間スペースに浸透するプロセスであり、ヘクトライト及びモンモリロナイト等の交換可能なカチオンを含むクレーでは非常に容易に生じる。水性懸濁液中の膨潤挙動に最大の影響を与える因子は、i) 層電荷の起源、即ち置換が八面体(Mg又はAl)層であるか四面体(Si)層であるか、ii) 層電荷の大きさ、及びiii) 層間カチオンの存在である。

四面体層での置換は局在化電荷をもたらし、八面体層での置換は非局在化電荷をもたらし、因子i)は重要である。非局在化電荷は水分子と低度にしか相互作用しない。

洗濯衣類の柔軟化に使用されているクレーは一般にモンモリロナイトである、柔軟性能が格子電荷に依存することは分かっているが、衣類柔軟化におけるク

レーの作用の詳細な機序は完全には解明されていない。離層（膨潤）挙動と、クレ－粒子及び衣類基質間の静電力との両者がプロセ

ス全体を左右すると考えられ、これらはいずれも層電荷の影響を受ける。

モンモリロナイトは実際に一定の層電荷範囲で存在し、最適柔軟性能は該範囲の下限の層電荷を有する制限された数の不良な色のクレ－でしか観察されない。しかしながら、クレ－の格子電荷は化学処理により変えることができる。（イオン交換／カ焼により）結晶格子にLiカチオンを制御下に取り込むことはヨーロッパ特許第0401047号（Unilever）に記載されており、電荷低減によりクレ－の性能を改善することができる。

モンモリロナイトの層電荷低減には非局在化負電荷の中和が必要である。これは、Liカチオンが脱水後に結晶格子に浸透する際に達せられると考えられる。Liカチオンはモンモリロナイト格子の明礬領域内の八面体空格子点に移動すると考えられる。このプロセスを行うためには、格子に浸透する前に高価なカ焼段階を実施してLiカチオンを脱水することが必要である。

土壌科学者は所定のカチオンとクレ－表面の緊密な会合を認めており、これをカチオン固定と呼称している。最も詳しく研究されているイオンはカリウムである。そのイオ

ン直径はクレ－結晶表面の特徴である6個の酸素原子の環の直径にほぼ合致する。従って、クレ－表面がカリウムに良好に配位していると予想することは妥当である。

ヨーロッパ特許第0401047号は、クレ－鉱物1グラム当たり少なくとも $100\mu\text{g}$ のリチウムを含有する2-八面体2:1層フィロ珪酸塩である衣類柔軟化クレ－鉱物を記載している。この明細書は、 $\text{K}^+$ がクレ－における交換可能な平衡カチオンであり得ると述べている。

石油工学分野では $\text{K}^+$ イオンをクレ－に交換することが知られている。例えばボーリング作業中にモンモリロナイト又は他のスメクタイトクレ－を安定化させるために $\text{KCl}$ 又は $\text{KOH}$ が掘削泥水中で電解質として使用されている。カリウ

ムは $K_2O$ として1%までのレベルで所定の天然ベントナイトクレーに含まれる天然成分でもある。

更に、カリウムは商業的製造時にナトリウム塩中に低レベルで存在するので、ベントナイトクレーと併用したことになる。この場合にはカリウムのレベルは $K_2O$ として合計クレーの1%未満である。

天然に存在するクレーの数及び入手可能性は著しく限られている。このような天然に存在するクレーは洗剤組成物

に配合するには色が不適切であったり、衣類に付着すると衣類の色を損なうことがある。従って、良好な色の天然に存在する低性能クレーの柔軟性能を高め、衣類柔軟化に使用可能なクレーの範囲を拡大することが望ましい。

本発明者らはベントナイトクレーをカリウムで処理するならば、このような性能強化に達し得ることを知見した。本発明者らは更に、洗剤組成物にクレーを配合する前又は洗濯プロセス中のイオン交換によりこの処理を実施できることも知見した。

従って、本発明は少なくとも1種の洗剤活性材料、ベントナイトクレーである衣類柔軟化クレー及び $K_2O$ として換算した場合に合計調剤の少なくとも1%に相当する可溶性カリウム塩を含有する衣類洗濯柔軟用洗剤組成物に関する。

本発明は更に、少なくとも1種の洗剤活性材料と、 $K_2O$ として換算した場合にクレー中のカリウムレベルが $>1.5\%$ となるようなカリウムイオン交換ベントナイトクレーとを含有する衣類洗濯柔軟用洗剤組成物に関する。

このようなカリウム処理したクレーは、広範な良好な色の親クレーから選択できるという利点がある。改質クレー

を含有する洗剤組成物は、劣悪な色のクレーに結びつけられる色悪化を回避できると共に柔軟性能を改善できるという利点がある。

本発明の方法の1態様は、部分的にカリウム交換したクレーの製造に関する。このようなクレーは、カリウムイオンを含有する溶液、典型的には $KCl$ 溶液と乾燥ナトリウムクレーを混合し、堅いドウを形成することにより製造される。次

にドウをシグマブレードミキサーで高剪断にかけた後、乾燥及び圧潰する。

前記クレーは、回転ドラム、例えば凝集装置でナトリウムクレーにカリウム溶液を噴霧することにより製造することもできる。

あるいは前記クレーは、

(i) 完全にカリウム交換したクレーと完全にナトリウム交換したクレーの適切な比の水性希懸濁液を混合するか、又は

(ii) ナトリウム／カリウム混合媒体中でクレーのイオン交換を実施することにより製造することもできる。

好ましくは、ナトリウム及びカリウムクレー鉱物の混合物は8 : 2 ~ 2 : 8 重量部の比範囲である。洗剤を調合す

る前に溶液中でイオン交換する場合には、クレーを乾燥することが望ましい。

交換クレー中のナトリウム対カリウムの比が2 : 1 未満、好ましくは1 : 1 未満であるならば好適である。

驚くべきことに、本発明者らは、クレーを洗剤調剤 (detergent formulation) に配合する前にイオン交換カリウムをクレーに加える代わりに、非イオン交換クレー又は部分イオン交換クレーを配合しておき、洗濯中に交換するカリウムイオン源を提供することも有効であることを意外にも知見した。有利には、カリウムイオン源は、洗剤組成物中に通常存在するナトリウム塩を対応するカリウム塩で部分的又は完全に置換することにより提供される。対応するカリウム塩は合計組成物の > 2.5 重量%、より好ましくは > 5 重量%、最適には > 7.5 重量% のレベルで存在すると好ましい。

カリウムイオン源を与えるためには、通常炭酸ナトリウムの代わりに炭酸カリウムを調剤に加えればよく、あるいはクエン酸ナトリウムの代わりにクエン酸カリウムを加えてもよい。

組成物にカリウム塩基 (例えば水酸化カリウム) を配合

しても有利であり、こうすると、カリウムイオンを提供すると共に、組成物中の任意の酸 (例えばクエン酸) を中和することができる。



本発明で有用なクレー鉱物含有材料としては、理想的にはカルシウム及び／又はナトリウムモンモリロナイト型の2-八面体及び3-八面体3層スメクタイトクレーが挙げられる。例えばギリシャ産PRASSAKレー、米国テキサス産GELWHITE、南アフリカ産Willemsen及びワイオミング産VOLCLAY BCが挙げられる。衣類柔軟剤としてのクレー含有材料の効力は材料中のクレー鉱物のレベルにも依存する。

本発明の洗剤組成物は種々の物理的形態をとることができ、種々の付加成分を含有し得る。

必須成分は洗剤活性材料である。これはアニオン性、非イオン性、両性、双性イオン性及びカチオン性材料から選択することができ、合成アニオン性界面活性剤が特に好適であり、非イオン性界面活性剤を併用してもよいし、しなくてもよい。

アニオン性洗剤活性材料と非イオン性洗剤活性材料の混合物、例えばアルキルベンゼンスルホネートのアルカリ金

属塩とアルコキシ化アルコールの混合物が特に好適である。組成物中の洗剤活性材料のレベルは2~50重量%、最適には5~30重量%である。

調剤によっては組成物中に少なくとも25重量%のアニオン性洗剤活性材料を含有することが好ましい。

使用可能な好適洗剤化合物は合成アニオン性及び非イオン性化合物である。前者は通常は炭素原子数約8~約22のアルキル基を有する有機硫酸塩及びスルホン酸塩の水溶性アルカリ金属塩であり、ここでアルキルなる用語は高級アシル基のアルキル部分を含む。適切な合成アニオン性洗剤化合物の例は、ナトリウム及びカリウムアルキルスルフェート、特に例えば牛脂又はヤシ油から製造される高級(C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>)アルコール類を硫酸化することにより得られるナトリウム及びカリウムアルキルスルフェート、ナトリウム及びカリウムアルキル(C<sub>9</sub>-C<sub>20</sub>)ベンゼンスルホネート、特にナトリウム直鎖第2アルキル(C<sub>10</sub>-C<sub>15</sub>)ベンゼンスルホネート；ナトリウムアルキルグリセリルエーテルスルフェート、特に牛脂又はヤシ油から誘導される高級アルコール類及び石油から誘導される合成ア

ルコール類の該当エーテル類；ナトリウムヤシ油脂モノグリセリドス

ルフェート及びスルホネート；高級 ( $C_8 - C_{18}$ ) 脂肪アルコール-アルキレンオキシド (特にエチレンオキシド) 反応生成物の硫酸エステル、ナトリウム及びカリウム塩；イセチオン酸でエステル化し、水酸化ナトリウムで中和したヤシ脂肪酸等の脂肪酸の反応生成物；メチルタウリンの脂肪酸アミドのナトリウム及びカリウム塩；アルカンモノスルホネート、例えば  $\alpha$ -オレフィン ( $C_8 - C_{20}$ ) を重亜硫酸ナトリウムと反応させることにより誘導されるアルカンモノスルホネート、及びパラフィンを  $SO_2$  及び  $Cl_2$  と反応させた後、塩基で加水分解してランダムスルホネートを生成することにより誘導されるアルカンモノスルホネート；並びにオレフィン、特に  $C_{10} - C_{20}$   $\alpha$ -オレフィンを  $SO_3$  と反応させた後、反応生成物を中和及び加水分解することにより製造される材料であるオレフィンスルホネートである。好適アニオン性洗剤化合物はナトリウム ( $C_{11} - C_{15}$ ) アルキルベンゼンスルホネート及びナトリウム ( $C_{16} - C_{18}$ ) アルキルスルフェートである。

使用可能な適切な非イオン性洗剤化合物としては特に、疎水性基及び反応性水素原子を有する化合物 (例えば脂肪族アルコール、酸、アミド又はアルキルフェノール類) を

アルキレンオキシド、特に単独又はプロピレンオキシドとの組み合わせとしてのエチレンオキシドと反応させることにより得られる反応生成物が挙げられる。特定の非イオン性洗剤化合物は、一般には25EOまで、即ち1分子当たり25単位までのエチレンオキシドを有するアルキル ( $C_6 - C_{22}$ ) フェノール-エチレンオキシド縮合物、一般には40EOまでの脂肪族 ( $C_8 - C_{18}$ ) 第1又は第2直鎖又は分枝鎖アルコールとエチレンオキシドの縮合生成物、及びエチレンオキシドをプロピレンオキシドとエチレンジアミンの反応生成物と縮合させることにより生成される生成物である。他の所謂非イオン性洗剤化合物としては、長鎖第3アミノオキシド、長鎖第3ホスフィンオキシド及びジアルキルスルホキシドを挙げることができる。

洗剤化合物の混合物、例えばアニオン性化合物の混合物又はアニオン性化合物と非イオン性化合物の混合物を洗剤組成物で使用してもよく、特に後者の場合には制御された低起泡性が得られる。この効果は、起泡に耐えられない自動洗濯機で使用する組成物に有利である。

本発明の組成物では所定量の両性又は双性イオン性洗剤化合物も使用することができるが、比較的成本が高いの

で一般には望ましくない。両性又は双性イオン性洗剤化合物を使用する場合には一般に、これらの洗剤化合物よりも著しく慣用的な合成アニオン性及び／又は非イオン性洗剤化合物に比較して少量を組成物に配合する。

洗浄力ビルダーも配合し得る。これは、洗液中の遊離カルシウムイオンの濃度を低下させることが可能であればどのような材料でもよく、好ましくはアルカリ性pH、衣類から除去された汚れの懸濁、及び衣類柔軟化クレ－材料の懸濁等の他の有益な特性を備える組成物を提供する。洗浄力ビルダーのレベルは10～70重量%、最適には25～50重量%であり得る。

洗浄力ビルダーの例としては、(方解石等の種晶を含むか又は含まない)アルカリ金属炭酸塩、重炭酸塩、オルトリン酸塩等の沈降ビルダー；アルカリ金属トリポリリン酸塩もしくはニトリロトリ酢酸塩等の金属イオン封鎖ビルダー；又は非晶質アルカリ金属アルミノ珪酸塩もしくはゼオライト等のイオン交換ビルダーを挙げることができる。

クレ－材料は種々の物理的形態で加えることができる。例えば調剤の他の成分をクレ－に噴霧乾燥してもよいし、クレ－を別個に加えてもよい。後者の場合には、クレ－を

適切な寸法、例えば5～2000 $\mu$ mに粉碎するか又は、無機塩もしくは界面活性剤等の結合剤を任意に含有する粒状微粒子の形態で加えてもよい。

組成物中の衣類柔軟化クレ－材料のレベルは柔軟効果を提供するに十分であるべきであり、例えばクレ－鉱物自体を基にして計算して1.5～35重量%、最適には4～15重量%である。

洗剤活性材料、洗浄力ビルダー及びクレ－含有材料以外に、本発明の組成物は任意に他の成分も含有する。

上記成分以外に、本発明の洗剤組成物は衣類洗濯用洗剤組成物で一般に使用する量の任意の慣用添加剤を含有し得る。これらの添加剤の例としては、カチオン性衣類柔軟剤及び脂肪アミン等の付加的衣類柔軟剤を挙げることができる。これらの添加剤の別の例としては、起泡増進剤（例えばアルカノールアミド、特にパーム核脂肪酸及びヤシ脂肪酸から誘導されるモノエタノールアミド）、起泡抑制剤、酸素放出漂白剤（例えば過硼酸ナトリウム及び過炭酸ナトリウム）、過酸漂白剤前駆物質、塩素放出漂白剤（例えばトリクロロイソシアヌル酸）、無機塩（例えば硫酸ナトリウム）、他の充填剤（例えばカオリン）、並びにその他の

非常に少量を通常使用する添加剤である蛍光剤、香料、他の酵素（例えばプロテアーゼ、リパーゼ及びアミラーゼ）、殺菌剤及び着色剤を挙げることができる。

以下、非制限的な実施例により本発明を説明する。

#### 実施例1－イオン交換クレ－の製造

比較の目的でカリウムイオン交換クレ－及びアンモニウムイオン交換クレ－を以下の方法により製造した。使用したモンモリロナイトはColin Stewart Minerals製Prassaクレ－であった。酢酸カリウム（Sigma製、無水）をそれ以上乾燥せずに使用した。アンモニウム、ナトリウム及びカリウム塩はいずれもBDH GPR製であり、ミリポア水を使用して必要な濃度の溶液を調製した。

KCl又はNH<sub>4</sub>Clの0.1M溶液150mlをモンモリロナイト懸濁液（500ml中約20g）に加えた。混合物を一晩攪拌後、遠心分離し、洗液中に微量のアニオンしか検出できなくなるまで繰り返し水で洗浄した。得られたペーストを60℃で乾燥し、微粉碎し、ガラスねじ蓋付きジャーで保存した。

#### 実施例2－代替製造法

塩化Na及びK（又はNH<sub>4</sub>）溶液（1.0M）の混合物200mlを収容するポリテンプットにモンモリロナイト（20g）を配量した。合計イオン強度を

維持しながらNaとKの相対比率を変えた。ポットを十分に振盪し、更に時々混合しながら1週間保存した。混合物を実施例1と同様に遠心分離及び洗浄した後、約100℃で乾燥し、乳鉢と乳棒を使用して微粉碎し、実施例1と同様に保存した。

### 実施例3－洗濯実験

全洗濯実験は表2に示す条件を使用してターゲットメーターで実施した。

表 2

温度	40℃
洗濯時間	15分
濯ぎ	2×2分
洗液容量	1リットル
モニター	50gテリータオル
洗液：衣類	20：1
水	26°F H

全モニターは糊抜きした。

養成査定者集団を使用して、1対比較法により種々のクレーによる柔軟性能の主観的評価を実施した。

実施例1のK及びNH<sub>4</sub>カチオンで交換したモンモリロナイトクレーをリン酸ビルダー入り粉末洗剤に0.5g/Lの割合で加え、クレーを含有しない参考例及びNa－モンモリロナイト材料を含有する対照例と比較試験した。

試験した全クレーの性能はクレーを含有しない参考例よりも優れており、いずれも柔軟効果を示した（表3参照）。他方、クレー系のうちではNH<sub>4</sub>交換材料が参考例と同等の性能を示した。K交換クレーは全組成物のうちで最高の柔軟性能を示した。

表 3

クレー	相 対 柔 軟 性 能
なし	0
Na モンモリロナイト	83
K <sup>+</sup> 交換	100
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> 交換	86

カリウム及びアンモニウム交換クレーの柔軟性能結果を比較すると、アンモニウムイオンはカリウムとイオン半径が類似するにも拘わらずクレー柔軟性能を改善できないことが明らかである。

#### 実施例4 - Na/K比の変動の効果

実施例2の方法を使用してNa/K含量を変えて製造した一連のクレーサンプルを試験し、再びクレーを含有しない対照例と比較した。リン酸塩調剤中にクレー0.5g/Lを使用した結果を表4に示す。全クレーは無クレーに比較して改善された柔軟性能を示す。

表 4

クレー (Na / K)	相 対 柔 軟 性 能 (%)
なし	0
200 / 0	46
140 / 60	78
60 / 140	100

実施例3及び4で使用したリン酸塩調剤は以下の通りである。

	(重量)部
直鎖アルキルスルホネート(Dobane 113)	9.0
非イオン性活性剤(Synperonic A7)	1.0
トリポリリン酸ナトリウム	21.5
アルカリ珪酸塩	5.5
水	10.3
ナトリウムカルボキシメチルセルロース	2.7
	50.0部
用量 2.5g/L	

ゼオライトベースでも同様の結果が得られた。

このように、モンモリロナイトによるカリウム固定を使用すると、洗濯物の柔軟化におけるクレーの性能を強化することができる。理論に拘束する意図はないが、この強化はクレー格子電荷の有効な低減の結果であると考えられる。K交換クレーは乾燥を必要とする場合もあるが、プロセス全体としては高価なカ焼段階を要するプロセスよりも著しく便利である。

#### 実施例 5

本実施例では、非イオン交換クレーを使用し、ビルダー又は活性効果をなくするために脱イオン水中に0.5 g/Lのクレーを使用して実験を実施した以外は実施例3の条件を使用し、洗液中のNa及びK電解質によるイオン交換の効果を試験した。同等イオン強度( $10^{-2}$  m)のNa及びK溶液によるクレー柔軟性能を比較すると、カリウム系のほうが著しく良好な性能を示す(表5)。ナトリウムとカリウムの混合物も同様の効果を示す。

表 5

	相 対 柔 軟 性 能 (%)	灰 分 (%w/w)
参 考 例 - クレーなし	0	0.05
クレー + $10^{-2}$ M NaCl(1)	68	0.17
クレー + $10^{-2}$ M KCl(1)	100	0.20
クレー + $10^{-2}$ M NaCl(2)	60	0.18
クレー + $10^{-2}$ M KCl(2)	96	0.24

(1) 洗濯サイクルの開始時に加えた塩溶液。

(2) 10分後に洗濯サイクルに加えた塩溶液。

いずれの場合もクレーはNaモンモリロナイト(CSM製)とし、0.5g/lの割合で加えた。

洗濯サイクルの中期にナトリウム又はカリウム塩を加えると実施例4と同等の結果が得られ、クレーと衣類の初期相互作用が生じた後であっても効果は有効であることが判明した。

更に表5に示す洗濯実験の結果から明らかなように、カリウムイオンの存在下で観察される柔軟性能の増加はクレー付着強化の結果である。

#### 実施例 6

類似洗液を使用して実施例5と同様に操作した。

LAS:非イオン性界面活性剤(0.83g/l 約9:1 LAS:NI)の炭酸ナトリウム含有溶液による柔軟性能をモニターした。この系を使用する実験はゼオライト(4A-1.8g/l、水和)の存在下及び不在下で実施した。

結果(表6)は、カリウムが活性剤及びゼオライトのいずれの存在下でもクレーの柔軟性能を強化することを示す。



表 6

調 剤	相 対 柔 軟 性 能
ベ ー ス 単 独	0
ベ ー ス + ク レ ー	66
ベ ー ス + ク レ ー + $10^{-2}$ M KCl	100
ベ ー ス / ク レ ー / $10^{-2}$ M KCl / ゼ オ ラ イ ト	98

ベース組成は0.75 g/L LAS、0.08 g/L NI、1.20 g/L  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ とした。

#### 実施例 7

本実施例は、直鎖アルキルスルホネートアニオン性界面活性剤及び非イオン性界面活性剤を種々の比で含有する洗剤系におけるクレーの柔軟性能に及ぼすカリウム添加の効果を示す。表7から明らかなように、カリウム処理したクレーを使用することにより得られる性能強化は100%アニオン性調剤で最大である。効果はクレー付着レベル（灰分）の測定により立証された。セッケン及び非イオン性活性剤の混合物も同様の挙動を示す。

表 7

% 非 イ オ ン 性 活 性 剤	% 灰 分 ( ク レ ー 付 着 )	
	NaCl	KCl
0	0.8	1.3
25	0.85	1.05
50	0.8	0.95
75	0.6	0.9

#### 実施例 8

ビルダー感受性布を使用して添加カリウム及びクレー両者の存在下及び不在下におけるゼオライトビルダー入り系の洗浄力を試験した。波長460nmにおける2種の異なるサンプル布の反射率の変化( $\Delta R_{460}$ )を洗浄力の尺度として使用した。Ultrascansペクトルフォトメーターを使用して洗濯前後の布の反射率を測定した。

塩化ナトリウム又は塩化カリウムをベースとする等価調剤の結果を比較した処、洗浄力に相違は認められなかった(表8)。

表 8

塩(*)	$\Delta R_{460}$	
	布 1	布 2
NaCl	19.7	10.2
KCl	20.9	11.2

洗液組成は、0.75g/L LAS、0.08g/L NI(3EO)、1.2g/L  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、1.8g/L ゼオライト4A、 $10^{-2}\text{M}$ 塩(\*)とした。

#### 実施例 9

上記実施例5～8ではカリウムを塩化物形態で加えた。カリウムを、アルカリ源としての炭酸ナトリウムに代用する炭酸塩形態で加えることもできる。

炭酸ナトリウム及び炭酸カリウムの存在下でクレーの柔軟性能を調べる実験を実施した。結果(表9)は、ゼオライトの存在下及び不在下のいずれにおいても炭酸カリウムにより柔軟性能が強化されたことを明示している。クレー柔軟性能の強化は炭酸ナトリウムを炭酸カリウムに代えることにより可能になったと思われる。

表 9

生成物 (*)	相対柔軟性能 (%)
$1.1 \times 10^{-2} \text{M Na}_2\text{CO}_3$	0
+0.5g/1クレー	56
$1.1 \times 10^{-2} \text{M K}_2\text{CO}_3 + 0.5\text{g/1クレー}$	100
$1.1 \times 10^{-2} \text{M K}_2\text{CO}_3 + 0.5\text{g/1クレー} + 1.8\text{gゼオライト}$	97

(\*) いずれも  $0.75 \text{ g} / 1 \text{ LAS}$  及び  $0.08 \text{ g} / 1$

ICI 製 Synperonic A7 を更に含有する。

カリウム交換クレーを使用するか又は、特にクレー含有洗液にカリウム塩を加えて「高性能」クレー柔軟性能を得るのが最も簡単で且つ最も費用効果の高いクレー性能の改善方法である。

## 【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		Intern. Appl. Application No. PCT/EP 94/00469
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 5 C11D3/12		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 5 C11D		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US,A,4 436 637 (RAMACHANDRAN ET AL.) 13 March 1984	1,3-7
A	see column 3, line 15 - column 4, line 29; claim 1; example 3	9
X	FR,A,2 537 595 (COLGATE - PALMOLIVE CO.) 15 June 1984	1,3-7
A	see page 4, line 26 - page 7, line 9; claim 1	9
X	DE,A,39 43 019 (HENKEL) 4 July 1991	1,2,4,5, 8
	see column 1, line 1 - column 2, line 47; claims 1,2; examples	
X	EP,A,0 328 183 (THE PROCTER & GAMBLE CO.) 16 August 1989	1,4-7
A	see abstract; claims 1-8	9
-/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search  3 June 1994		Date of mailing of the international search report  17. 06. 94
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tél. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+ 31-70) 340-3016		Authorized officer  Serbetsoglou, A

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Appl. Application No

PCT/EP 94/00469

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	FR,A,2 524 901 (COLGATE - PALMOLIVE CO.) 14 October 1983 cited in the application	1-5,7
A	see page 5, line 29 - page 6, line 34 see page 11, line 1 - page 12, line 26; claim 1	8
X	GB,A,1 400 898 (THE PROCTER & GAMBLE CO.) 23 July 1975 cited in the application see page 8, line 20 - page 10, line 42; claims 1-11	1,2,4,5
X	EP,A,0 292 193 (UNILEVER) 23 November 1988 see page 3, line 31 - page 4, line 36; claims	1,2,4,5
X	EP,A,0 011 340 (THE PROCTER & GAMBLE CO.) 28 May 1980 see page 8, line 11 - page 13, line 7; claims 1,6,7	1,2,4,5
X	DATABASE WPI Section Ch. Week 8014, Derwent Publications Ltd., London, GB; Class D25, AN 80-24242C & JP,A,55 023 164 (KUNIMINE KOGYO KK (LIOY ) LION FAT AND OIL KK) 19 February 1980 see abstract	1,2,4,5
X	EP,A,0 522 206 (THE PROCTER & GAMBLE CO.) 13 January 1993 see page 4, line 30 - page 5, line 41 see page 9, line 1 - page 10, line 27; claims 1,4,5,8	1,3-5
X	GB,A,2 163 448 (COLGATE - PALMOLIVE CO.) 26 February 1986 see page 8, line 38 - page 9, line 9; claims 1,5,9; example 2b	1,2,4,5

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
 Information on patent family members

 Intern. Application No  
**PCT/EP 94/00469**

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A-4436637	13-03-84	AT-B- 387788	10-03-89
		AU-B- 562830	18-06-87
		AU-A- 2229483	21-06-84
		BE-A- 898435	13-06-84
		CA-A- 1203054	15-04-86
		CH-A- 657371	29-08-86
		DE-A- 3344100	14-06-84
		FR-A,B 2537596	15-06-84
		GB-A,B 2132654	11-07-84
		NL-A- 8304290	02-07-84
		SE-B- 452334	23-11-87
		SE-A- 8306838	14-06-84
FR-A-2537595	15-06-84	US-A- 4469605	04-09-84
		AT-B- 388171	10-05-89
		AU-B- 565266	10-09-87
		AU-A- 2229583	21-06-84
		BE-A- 898434	13-06-84
		CA-A- 1192355	27-08-85
		CH-A- 658467	14-11-86
		DE-A- 3344099	14-06-84
		GB-A,B 2132629	11-07-84
		NL-A- 8304289	02-07-84
		SE-B- 452630	07-12-87
		SE-A- 8306837	14-06-84
		US-A- 4619774	28-10-86
DE-A-3943019	04-07-91	WO-A- 9109927	11-07-91
EP-A-0328183	16-08-89	US-A- 4844824	04-07-89
		CA-A- 1317185	04-05-93
		DE-T- 68907416	25-11-93
		JP-A- 2206700	16-08-90
FR-A-2524901	14-10-83	AT-B- 394203	25-02-92
		AU-B- 566345	15-10-87
		CH-A- 656394	30-06-86
		DE-A- 3311368	27-10-83
		GB-A,B 2138037	17-10-84
		NL-A- 8301250	01-11-83

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Intern. Appl. No.

PCT/EP 94/00469

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR-A-2524901		SE-A- 8301904	09-10-83
GB-A-1400898	16-07-75	AT-B- 344300	10-07-78
		AU-B- 474913	05-08-76
		AU-A- 5795673	16-01-75
		BE-A- 802309	14-01-74
		CA-A- 981141	06-01-76
		CH-A- 585261	28-02-77
		DE-A,C 2334899	24-01-74
		FR-A,B 2193081	15-02-74
		JP-C- 1312567	11-04-86
		JP-A- 49085102	15-08-74
		JP-B- 56021795	21-05-81
		NL-A- 7309789	16-01-74
		SE-B- 412922	24-03-80
		US-A,B 4062647	13-12-77
EP-A-0292193	23-11-88	AU-B- 595115	22-03-90
		AU-A- 1587788	17-11-88
		DE-A- 3874806	29-10-92
		JP-C- 1780910	13-08-93
		JP-B- 4071960	17-11-92
		JP-A- 63301300	08-12-88
EP-A-0011340	28-05-80	US-A- 4375416	01-03-83
EP-A-0522206	13-01-93	CA-A- 2113067	21-01-93
		WO-A- 9301267	21-01-93
GB-A-2163448	26-02-86	AT-B- 394388	25-03-92
		AU-B- 584108	18-05-89
		AU-A- 4580285	20-02-86
		BE-A- 903047	12-02-86
		CA-A- 1325367	21-12-93
		CH-A- 667283	30-09-88
		DE-A- 3528164	20-02-86
		FR-A,B 2568887	14-02-86
		JP-A- 61155497	15-07-86
		LU-A- 86041	18-02-86
		NL-A- 8502242	03-03-86

International Application No  
PCT/EP 94/00469

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB-A-2163448		SE-A- 8503774	14-02-86



---

フロントページの続き

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, DE,  
DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, M  
C, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF, CG  
, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN,  
TD, TG), AT, AU, BB, BG, BR, BY,  
CA, CH, CN, CZ, DE, DK, ES, FI, G  
B, HU, JP, KP, KR, KZ, LK, LU, LV  
, MG, MN, MW, NL, NO, NZ, PL, PT,  
RO, RU, SD, SE, SK, UA, UZ, VN